

**DERWENT-ACC-NO:**      **1984-134952**

**DERWENT-WEEK:**      **198422**

**COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION  
LTD**

**TITLE:**                  **Sea-water processing by  
distn. with evapn. and/or  
reverse osmosis - after passing  
mechanically pre-purified  
germ-free sea-water through  
three ion exchanger resin  
steps**

**INVENTOR: DONATH, G**

**PATENT-ASSIGNEE: KRAFTWERK UNION  
AG[KRUN]**

**PRIORITY-DATA: 1982DE-3243147  
(November 22, 1982)**

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>		<b>PUB-DATE</b>
<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
DE 3243147 A		May 24, 1984
N/A	017	N/A
AU 8321550 A		May 31, 1984
N/A	000	N/A
DE 3243147 C		April 18, 1985
N/A	000	N/A
ES 8406384 A		November 1, 1984
N/A	000	N/A
NL 8303982 A		June 18, 1984
N/A	000	N/A
PT 77688 A		September 21, 1984
N/A	000	N/A

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	
<b>APPL-NO</b>		<b>APPL-DATE</b>
DE 3243147A	N/A	1982DE-
3243147	November 22, 1982	
NL 8303982A	N/A	1983NL-
0003982	November 18, 1983	

**INT-CL (IPC): B01D001/00, B01D013/00 ,  
C01G001/00 , C01G043/00 ,  
C02F001/00**

**ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3243147A**

**BASIC-ABSTRACT:**

**The pre-purified sea-water is passed (a) over an Mg-loaded, weakly acidic, strongly alkaline earth-selective ion exchange resin or (b) over a strongly acidic, alkaline earth-selective ion exchanger resin in an Na-Mg mixed form.**

**(2) The water is then passed over a Na-charged, strongly acidic ion exchanger and then (3) over a weakly basic, ion exchanger resin in a chloride form. (4) The water is then charged to the evaporator and/or reverse osmosis plant.**

**Pref. sea-water pH is lowered by treatment with CO<sub>2</sub> circulated by a degassing device. The 1st step, esp. using ion**

**exchanger (a) is new.**

**CaSO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub> deposition are prevented. The Mg content is reduced considerably. The 3 ion exchanger resin-treatment steps can be carried out in completely regeneratable cycles. Interfering deposits for the subsequent distn. and osmosis processes are avoided completely. Costs can be reduced by the final recovery of heavy metals.**

**ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3243147C**

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

**Sea water is purified by first treating mechanically to remove solids and adding chlorine to remove germs. The water is then passed through either a weakly acid ion exchanger strongly selective for alkaline earth metals and charged with magnesium or a strongly acid ion exchanger in a sodium-magnesium**

**mixed form which is strongly selective for alkaline earth metals. The water is then passed through a strongly acid ion exchanger charged with sodium and a weakly basic ion exchanger in the chloride form. The ion exchangers are used beyond their break point. The water is then subjected to evaporation or reverse osmosis and the condensed water used in several fractions to regenerate the ion exchangers.**

**ADVANTAGE - Avoids use of large amts. of chemicals.**

**(6pp)**

**CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2**

**TITLE-TERMS: SEA WATER PROCESS DISTIL  
EVAPORATION REVERSE OSMOSIS AFTER  
PASS**

**MECHANICAL PRE PURIFICATION  
GERM FREE SEA WATER THROUGH THREE**

**ION**

**EXCHANGE RESIN STEP**

**DERWENT-CLASS: D15 M25**

**CPI-CODES: D04-A01A; D04-A01D; D04-A01E;  
D04-A01G; D04-A02; D04-A03; M25-B;  
M25-G25;**

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:  
C1984-056951**

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

## ⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 3243147 A1

⑤1 Int. Cl. 3.

C02F 1/00

C 02 F 1/04  
C 02 F 1/42  
C 02 F 1/44  
C 01 G 43/00  
C 01 G 1/00

### ⑦ Anmelder:

Kraftwerk Union AG, 4330 Mülheim, DE

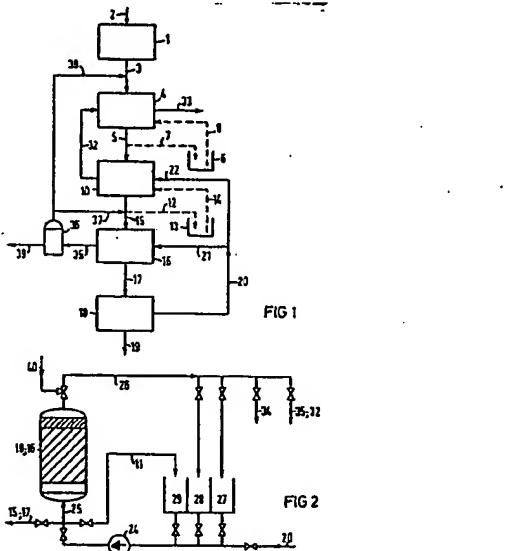
② Erfinder:

Donath, Gerhard, Ing.(grad.), 8521 Bathsberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

#### 54 Verfahren zur Meerwasseraufbereitung

Zur Meerwasseraufbereitung durch Destillation mit einem Verdampfer (18) oder Umkehrosmose kann neben einer mechanischen Vorreinigung und Chlorbeigabe eine Behandlung vorgeschaltet werden, bei der durch Anwendung von mindestens teilweise wiedergewinnbarem Chemikalien-Abfallen von Calciumsulfat und Calciumcarbonat vermieden werden und Magnesium mit Hilfe von Ionentauscherharzen abgetrennt wird. Die Ionentauscherbehandlung umfaßt erfindungsgemäß drei Stufen (4, 10, 16), wobei die erste, an sich neue, insbesondere mit einem mit Magnesium beladenen, schwach sauren, stark erdalkaliselektiven Ionenaustauscher (4) ausgestattet ist.



DE 3243147 A1



Patentansprüche

1. Verfahren zur Meerwasseraufbereitung mit Hilfe von mindestens einem Verdampfer und/oder durch Umkehrosmose,  
5 wobei Ablagerungen von Calciumsulfat und Calciumcarbonat durch Zugabe von mindestens teilweise wiedergewinnbaren Chemikalien in Kreisprozessen vermieden werden, wobei Magnesium mit Hilfe von Ionentauscherharzen abgetrennt wird und wobei außer einer mechanischen Vor-  
10 reinigung die Zugabe von Chlor zur Keimabtötung und erforderlichenfalls die Beseitigung überschüssigen Chlors durch Aktivkohle vorgesehen ist, daß durch gekennzeichnet, daß
    1. mechanisch gereinigtes keimfreies Meerwasser  
15 a) über einen mit Magnesium beladenen, schwach sauren, stark erdalkaliselektiven Ionenaustauscher geleitet wird, oder  
b) über einen in einer Natrium-Magnesium-Mischform vorliegenden, stark sauren, erdalkaliselektiven  
20 Ionenaustauscher geleitet wird,
    2. daß das Wasser dann über einen mit Natrium beladenen, stark sauren Ionenaustauscher geleitet wird,
    3. daß das Wasser dann über einen in der Chloridform befindlichen, schwach basischen Ionenaustauscher geleitet wird und
  
25 4. daß das Wasser dann der Verdampfer- oder Umkehrosmoseanlage zugeführt wird.
- 
2. Verfahren nach Anspruch 1, daß durch gekennzeichnet, daß das Meerwasser zum Zwecke der pH-Werterniedrigung mit
- $\text{CO}_2$
- versetzt wird, das mit Hilfe eines Entgasers in einem Kreisprozeß geführt wird.
- 
- 30

- 14 - VPA 82 P 6073 DE

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Ionenaustauscher  
der Stufen 2 und 3 mit mindestens 4-fach eingedicktem  
Meerwasser zur Regenerierung durchspült werden, das  
5 zuvor die Stufen 1 bis 3 durchlaufen hatte, und daß  
das Regenerat der zweiten Stufe als Regeneriermittel  
des Ionenaustauschers der ersten Stufe verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e -  
10 k e n n z e i c h n e t, daß das CO<sub>2</sub> mit Hilfe eines  
Entgasers aus dem Regenerat des schwach basischen  
Ionenaustauschers gewonnen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -  
15 k e n n z e i c h n e t, daß das CO<sub>2</sub> des Entgasers  
mindestens zwei verschiedenen Ionenaustauschern der  
Aufbereitung parallel zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, d a -  
20 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das ein-  
gedickte Meerwasser in mehreren Fraktionen verwendet  
wird, deren Volumen und/oder Konzentratgehalt ent-  
sprechend dem Regenerationsgrad variiert wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die  
Regeneration in an sich bekannter Weise mit einer  
von unten nach oben verlaufenden Strömung vorgenom-  
men wird.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß ein Regeneratüberschuß  
mit einem Waschvorgang von oben nach unten verdrängt  
wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der verdrängte Überschuß fraktioniert und wieder verwendet wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens der erste Ionenaustauscher in Zeitabständen mit Säure regeneriert, mit Natronlauge in die Natriumform und dann mit Hilfe einer Magnesiumchloridlösung in die Magnesiumform 10 übergeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Regenerat der Säure-regeneration zur Gewinnung von Schwermetall, insbesondere Uran, weiterbehandelt wird.

KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT      Unser Zeichen  
 VPA 82 P 6073 DE

5 Verfahren zur Meerwasseraufbereitung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Meerwasseraufbereitung mit Hilfe von mindestens einem Verdampfer und/ oder durch Umkehrosmose, wobei Ablagerungen von Calciumsulfat und Calciumcarbonat durch Zugabe von mindestens teilweise wiedergewinnbaren Chemikalien in Kreisprozessen vermieden werden, wobei Magnesium mit Hilfe von Ionentauscherharzen abgetrennt wird und wobei außer einer mechanischen Vorreinigung die Zugabe von Chlor zur Keimabtötung und erforderlichenfalls die Beseitigung überschüssigen Chlors durch Aktivkohle vorgesehen ist.

Ein zum Beispiel aus der US-PS 3 350 292 bekanntes Verfahren der oben genannten Art ist deshalb unbefriedigend, weil die Chemikalien nicht zur Regenerierung ausreichen, so daß der Kreisprozeß nur mit Hilfe ständiger Nachspeisung die erforderlichen Verfahrenswerte aufweist. Dieser Nachteil liegt auch bei praktisch allen anderen bekannten Verfahren zur Meerwasseraufbereitung vor, die deshalb hier nicht weiter behandelt werden.

Aufgabe der Erfindung ist somit eine Verbesserung der Vorbehandlungsstufen bei der Meerwasseraufbereitung, um störende Ablagerungen möglichst völlig zu vermeiden und einen geschlossenen Kreisprozeß zu erhalten, damit eine Nachspeisung von Chemikalien in großen Mengen überflüssig ist.

Das neue Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekenn-

Sm 2 Hgr / 15.11.1982

BAD ORIGINAL

zeichnet, daß

1. mechanisch gereinigtes keimfreies Meerwasser
  - a) über einen mit Magnesium beladenen, schwach sauren, stark erdalkaliselektiven Ionenaustauscher geleitet wird, oder
  - b) über einen in einer Natrium-Magnesium-Mischform vorliegenden, stark sauren, erdalkaliselektiven Ionenaustauscher geleitet wird,
2. daß das Wasser dann über einen mit Natrium beladenen stark sauren Ionenaustauscher geleitet wird,
3. daß das Wasser dann über einen in der Chloridform befindlichen, schwach basischen Ionenaustauscher geleitet wird und
4. daß das Wasser dann der Verdampfer- oder Umkehr-15 osmoseanlage zugeführt wird.

Die drei Behandlungsstufen mit Ionentauscherharzen, von denen die erste Stufe für die Meerwasseraufbereitung schon an sich neu ist, ergeben als Kombination eine 20 bisher unerreichte Abscheidung von Calcium und Sulfat-Ionen und eine erhebliche Reduzierung des Magnesiumgehalts, so daß störende Ablagerungen für die anschließenden Destillations- oder Osmoseprozesse praktisch völlig vermieden werden. Darüber hinaus können die drei 25 Stufen, wie später noch näher beschrieben wird, in vollständig regenerierbare Zyklen gefahren werden. Dabei sorgt die neue erste Stufe, vereinfacht ausgedrückt, dafür, daß die beiden nachfolgenden Stufen so ausgestaltet werden können, daß die im Prozeß anfallende 30 Regenerationsflüssigkeit, insbesondere Verdampflauge, zum Regenerieren ausreicht.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht

darin, daß das Meerwasser zum Zwecke der pH-Wert-Erniedrigung mit  $\text{CO}_2$  versetzt wird, das mit Hilfe eines Entgasers in einem Kreisprozeß geführt wird. Die damit erreichte "saure" Fahrweise hat sich beim Betrieb der

5 Ionentauscherharze ausgezeichnet bewährt.

- Wie gefunden wurde, kann die Eindickung des aufbereiteten Meerwassers bei der Erfindung besonders weit getrieben werden, nämlich bis zur Löslichkeitsgrenze des
- 10 Natriumchlorids, so daß eine gute Ausbeute vorliegt. Die starke Eindickung ist zugleich für die Regenerierung günstig, weil man dann die Ionenaustauscher mit mindestens 4-fach eingedicktem Meerwasser zur Regenerierung durchspülen kann, das zuvor die Stufen 1 bis 3 durch-
- 15 laufen hatte. Eine solche Eindickung ist für die Meerwasseraufbereitung völlig neu. Der damit einhergehende geringe Anfall an Regenerationsflüssigkeit kann durch eine später beschriebene neue Regenerationstechnik vorteilhaft ausgeglichen werden.
- 20 Das vorstehend erwähnte  $\text{CO}_2$  zum "Ansäuern" der Ionenaustauscherstufen erfolgt besonders vorteilhaft in der Weise, daß das  $\text{CO}_2$  mit Hilfe eines Entgasers aus dem Regenerat des schwach basischen Ionenaustauschers
- 25 gewonnen wird. Dabei kann man eine vorteilhafte Anpassung an unterschiedlich optimale pH-Werte der verschiedenen Stufen dadurch erreichen, daß das  $\text{CO}_2$  des Entgasers mindestens zwei verschiedenen Ionenaustauschern der Vorbehandlung parallel zugeführt wird.
- 30 Zur weiteren Verbesserung des Wirkungsgrades und damit zur Verringerung der für die Regenerierung benötigten Chemikalienmengen kann das eingedickte Meerwasser in mehreren Fraktionen verwendet werden, deren Volumen

7  
- 4 - VPA 82P 6073DE

und/oder Konzentratgehalt entsprechend dem Regenerationsgrad variiert wird. Eine derartige fraktionierte Arbeitsweise ist an sich bekannt. Sie erfolgt bei der praktischen Verwirklichung der Erfindung mit einer

- 5 konzentrationsabhängigen Steuerung, die für die Meerwasseraufbereitung mit ihren großen Durchsatzmengen ebenfalls neu ist und sich ausgezeichnet bewährt hat. Üblicherweise wird man mit drei oder vier Fraktionen auskommen.

10

- Wie gefunden wurde, kann man zum Regenerieren des mit Calcium beladenen Ionenaustauschers das Regenerat des Ionenaustauschers für die Magnesiumanlagerung verwenden, d.h. die aus diesem nach dem Regenerieren austretende "verbrauchte" Regenerierflüssigkeit. Außerdem kann man so vorgehen, daß mindestens der erste Ionenaustauscher in Zeitabständen mit Säure regeneriert, mit Natronlauge oder Sodalösung in die Natriumform und dann mit Hilfe einer Magnesiumchloridlösung in die 15 Magnesiumform übergeführt wird.

20

- Eine verfahrenstechnisch besonders günstige Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Regeneration in an sich bekannter Weise mit 25 einer von unten nach oben verlaufenden Strömung vorgenommen wird. Hierbei erhält man nämlich aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Gewichte der Regenerationsflüssigkeit und des aufzubereitenden Meerwassers eine nur geringe Mischung von beiden, die sonst die 30 Regenerationswirkung beeinträchtigt. Diese vorteilhafte Ausgestaltung kann man noch dadurch verbessern, daß ein Regeneratüberschuß mit einem Waschvorgang von oben nach unten verdrängt wird. Dabei ist es in vorteilhafter Weise möglich, den verdrängten Überschuß wieder 35 zu verwenden.

- Das Verfahren nach der Erfindung kann in der Ausführungsform, bei der der erste Ionenaustauscher in Zeitabständen mit Säure regeneriert wird, noch dadurch verbessert werden, daß das Regenerat der Säureregeneration
- 5 5 zur Gewinnung von Schwermetallen, insbesondere Uran, weiterbehandelt wird. Hiermit erhält man die Möglichkeit, die Kosten der Meerwasseraufbereitung durch den Erlös für die dabei gewonnenen Schwermetalle zu verringern.
- 10 10 Zur näheren Erläuterung der Erfindung wird anhand der beiliegenden Zeichnung ein Ausführungsbeispiel beschrieben. Dabei zeigt die Fig. 1 ein Fließschema des Verfahrens, während in der Fig. 2 tatsächliche Strömungsrichtungen in Ionenaustauschern dargestellt sind.
- 15 15 Die erfindungsgemäße Meerwasseraufbereitung beginnt mit der durch das Kästchen 1 symbolisierten Vorreinigung. In dieser Stufe wird das durch den Pfeil 2 bezeichnete, einlaufende Meerwasser nach an sich bekannten Verfahren
- 20 20 mechanisch vorgereinigt, insbesondere durch Siebe, Rechen oder dergleichen. Dabei können zusätzlich zum Abtöten von Mikroorganismen etwa 10 mg Chlor/Liter zugesetzt werden. Überschüssiges Chlor kann danach in bekannter Weise zum Beispiel mit Aktivkohle entfernt werden.
- 25 25 Das aus der Vorreinigung 1 entsprechend dem Pfeil 3 kommende, schwebstofffreie Meerwasser wird vorteilhaft auf 30°C vorgewärmt in den Ionenaustauscher 4 geführt.
- 30 30 Dies ist ein mit Magnesium ( $Mg^{++}$ ) beladener, schwach saurer, stark erdalkaliselektiver Austauscher, zum Beispiel mit Carboxylgruppen, wie der Austauscher Duolite C 464 der Fa. Diamond Shamrock.
- 35 35 Der Austauscher 4 wird durch die im Meerwasser enthaltenen Natrium-Ionen nicht beeinflußt. Vielmehr wird wegen der 5 mal größeren Magnesium-Ionen-Konzentration

beim einfachen Gleichstromverfahren eine nutzbare Kapazität von nur 12% der Totalkapazität für die Anlagerung von Calcium erhalten.

- 5 Die für den Calcium-Rückhalt nutzbare Kapazität kann dadurch gesteigert werden, daß man den Ionenaustauscher 4 auch nach dem Durchbruch von Calcium-Ionen noch so lange weiter betreibt, wie das mit dem Pfeil 5 gekennzeichnete austretende, calciumfreie Meerwasser wesentlich calciumärmer als das durch den Pfeil 3 charakterisierte Meerwasser ist.

- Das nach dem Durchbruch austretende calciumärmere Meerwasser kann zwischengelagert und beim nächsten Durchlauf nach einer Regenerierung wie das vorgereinigte Meerwasser 3 verwendet werden. Auf diese Weise können, wie gefunden wurde, bei dem gleichen Ionenaustauscher Duolite C 464 beispielsweise 27% der Totalkapazität genutzt werden, wenn 53% der Wasserproduktion jeweils in Behältern zwischengelagert werden. Die Zwischenlagerung ist in der Fig. 1 durch den Behälter 6 angedeutet, der gemäß dem Pfeil 7 beschickt und dann gemäß dem Pfeil 8 in den Ionenaustauscher 4 entleert wird.
- 15
  - 20
  - 25
  - 30
- Eine andere gleichwertige Möglichkeit kann aber auch darin bestehen, statt des in der Fig. 1 dargestellten einzelnen Ionenaustauschers 4 mehrere in einer sogenannten Ringschaltung zu betreiben, wobei das Wasser jeweils mindestens zwei Ionenaustauscher in Reihe durchfließt, von denen der zweite jeweils frisch regeneriert ist.

Das durch den Pfeil 5 symbolisierte calciumfreie Meer-

- V - VPA 82 P 60730E

wasser wird dann zur Magnesiumabtrennung in der zweiten Stufe mit einem Ionenaustauscher 10 behandelt. Dies ist ein Natrium ( $\text{Na}^+$ ) beladener, stark saurer Austauscher mit Sulfonsäuregruppen, zum Beispiel Lewatit SP 112

5 der Fa. Bayer AG.

- Die mit dem Ionenaustauscher 10 ausgestattete zweite Stufe ist an sich bekannt. Auch sie kann aber in neuartiger Weise zur Sicherung einer hohen Effektivität 10 der Regeneration bis zu einem Magnesiumdurchbruch, der 50% oder mehr der Eingangskonzentration beträgt, "überfahren" werden. Das zwischen 10 bis 80% der Eingangskonzentration enthaltende Wasser, das durch einen Pfeil 12 angedeutet ist, wird in einem Behälter 13 zwischengelagert und beim nächsten Filterlauf entsprechend dem Pfeil 14 wieder verwendet oder direkt in ein nachgeschaltetes, frisch regeneriertes Filter eingeleitet, ähnlich wie dies bei der  $\text{Ca}^{++}$ -Abtrennung vorgesehen ist. Ein Unterschied besteht allerdings darin, daß 20 es bei der Magnesiumabtrennung nicht auf Vollständigkeit ankommt und je nach Schaltung der Gesamtanlage etwa 10% bis 30% Restmagnesium toleriert werden können.
- 25 Das aus dem Ionenaustauscher 10 kommende, calciumfreie und im Magnesiumgehalt reduzierte Meerwasser wird entsprechend dem Pfeil 15 zur Sulfatabtrennung in die dritte Stufe mit dem Ionenaustauscher 16 geführt. Dies ist ein in der Chloridform befindlicher, schwach basischer Ionenaustauscher mit Aminogruppen, zum Beispiel der Austauscher Kastel A 102 der Fa. Montedison. Wie 30 bei der Abtrennung des Magnesiums ist es auch hier wichtig, daß bei der Beladung des Ionenaustauschers 16 eine möglichst hohe Kapazitätsausnutzung erzielt und damit

4  
- 8 - VPA 82P 6073DE

die Voraussetzung für eine hohe Effektivität der späteren Regeneration geschaffen wird. Das kann wiederum durch "Überfahren" eines Filters mit einer hier nicht nochmals dargestellten Zwischenlagerung des Wassers 5 oder durch Ringschaltung mehrerer Filter erreicht werden.

Aus dem Ionenaustauscher 16 tritt mit dem Pfeil 17 symbolisiertes Meerwasser, das praktisch calciumfrei 10 und sulfatfrei ist. Es wird dann dem in der Fig. 1 dargestellten Verdampfer 18 zugeführt, aus dem das Destillat gemäß dem Pfeil 19 erhalten wird. Alternativ kann anstelle des Verdampfers 18 auch eine Umkehr- 15 osmoseanlage eingesetzt werden, um Süßwasser zu gewinnen.

Die Ionenaustauscher 10 und 16 werden mit jeweils 5-fach eingedicktem Meerwasser regeneriert, das aus dem Verdampfer 18 gewonnen wird und somit vorher alle drei 20 Austauscherstufen durchlaufen hat, d.h. die Calcium-, Magnesium- und Sulfatabtrennung. Diese entsprechend dem Pfeil 20 aus dem Verdampfer 18 abgeleitete Regenerationsflüssigkeit, die auch als Verdampferlauge bezeichnet wird, enthält überwiegend Natriumchlorid in einer 25 Konzentration von ca. 3 mol/L. Davon wird etwa 1/4 entsprechend dem Pfeil 21 zum Sulfataustausch im Ionenaustauscher 16 verwendet. Die anderen 3/4 dienen entsprechend dem Pfeil 22 zum Magnesiumaustausch des Ionenaustauschers 10.

30 Die Regenerierung erfolgt in mehreren Stufen. Beispielhaft wird im folgenden von fünf Stufen ausgegangen. Dabei wird, wie in der Fig. 2 dargestellt ist, die Beaufschlagung der Ionenaustauscher 10, 16 mit Hilfe

2

- 8 - VPA 82 P 6073 DE

- einer Pumpe 24 entsprechend dem Pfeil 25 von unten nach oben durchgeführt. Deshalb wird von dem speziell schweren Regeneriermittel das in dem Austauscher befindliche leichtere Meerwasser kolbenähnlich ver-
- 5 drängt und abgeleitet, entsprechend Pfeil 34. Das Regenerat, das völlig umgesetzt ist, wird gemäß Pfeil 35 in den Entgaser 36 bzw. entsprechend Pfeil 32 abgeleitet. Danach wird entsprechend dem sich verzweigenden Pfeil 26 das noch nicht völlig umgesetzte Regenerat in die getrennten Behälter 27 und 28 eingefüllt.
- 10 Das nach Beendigung der Regeneration im Austauscherbett verbleibende Regeneriermittel wird in einem Waschprozeß mit aufbereitetem Meerwasser oder auch Destillat entsprechend Pfeil 40 von oben nach unten verdrängt
- 15 und in den Behälter 29 eingeleitet, wie durch Pfeil 11 angedeutet ist. Die Pumpe 24 saugt während der Regeneration nacheinander die Lösungen aus den Behältern 27, 28 und 29 an, entsprechend den Regenerationsstufen 1, 2 und 3. Während der Regenerationsstufe 4 wird Verdampferlauge, Pfeil 20, eingespeist.
- 20

- Beim Sulfataustausch umfassen die Regenerier-Fraktionen jeweils etwa 0,8 des Volumens des Ionenaustauschers 16 (Bettvolumen). Dabei kann wenigstens eine Fraktion
- 25 in ihrem Volumen so variabel gemacht werden, daß der Steuerung über die Füllstände der Fraktionsbehälter 27 bis 29 wenigstens zwei konzentrationsabhängige Messungen überlagert werden. Beispielsweise wird mit einer sulfatsensitiven Elektrode laufend die Konzentration
- 30 im Regenerat bestimmt und der Beginn des Füllens des nächsten Fraktionsbehälters vom Unterschreiten einer bestimmten Sulfatkonzentration abhängig gemacht. Ferner kann über die Messung der Leitfähigkeit der Konzentra-

tionsabfall bei Beginn der Auswaschphase erkannt und das Füllen des letzten Fraktionsbehälters unterbrochen werden. Zur weiteren Optimierung des Prozesses kann es beitragen, auch die übrigen Fraktionsvolumina variabel

- 5 zu machen, entweder rechnerisch entsprechend dem Gesamtvolumen der Fraktionen, welches sich aus den beiden Konzentrationsmessungen ergibt, oder durch direkte Festlegung von Konzentrations-Grenzwerten für jede Fraktion. Die oberen Füllstandsmessungen sind dann nur noch
- 10 Maximalwerte, zum Beispiel für das Anfahren. Dieser Verfahrensablauf erfolgt vorzugsweise automatisiert mit Hilfe eines Prozeßrechners.

Der Ionenaustauscher 4 wird entsprechend dem Pfeil 32

- 15 mit dem Regenerat behandelt, das aus dem Ionenaustauscher 10 nach dem Magnesiumaustausch austritt. Da die stark erdalkaliselektiven, schwach sauren Austauscher praktisch nicht mit Natrium-Ionen reagieren, werden nur die im Regenerat in hoher Konzentration enthaltenen
- 20 Magnesium-Ionen wirksam und verdrängen die Calcium-Ionen. Das calciumhaltige Regenerat, das entsprechend dem Pfeil 33 austritt, wird verworfen. Es kann aber auch weiterbehandelt werden.
- 25 Zur erstmaligen Regeneration muß das Ionentauscherharz des Ionenaustauschers 4 mit Säure regeneriert, mit Natronlauge in die Natriumform und schließlich durch Behandlung mit einer Magnesiumchloridlösung in die Magnesiumform überführt werden. Eine solche Behandlung
- 30 ist auch in Intervallen nötig, wenn die im allgemeinen sehr hohe Schwermetallselektivität der schwach sauren Harze dazu führt, daß ein nennenswerter Teil der Kapazität durch Schwermetalle blockiert wird. Aus dem

Regenerat 33 der Säureregeneration können die Schwermetalle gewonnen werden, so daß eine zusätzliche Einnahme die Kosten der Meerwasseraufbereitung verringert. Interessant ist hier zum Beispiel die Gewinnung von 5 Uran.

- Dem aus dem Ionenaustauscher 6 entsprechend dem Pfeil 35 austretenden, hydrogencarbonat- und sulfathaltigen Regenerat wird durch thermische Zersetzung von Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3$ ) in einem Entgaser 36 Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  entnommen. Das Kohlendioxid wird dazu benutzt, die Ionenaustauscher 4, 10 und insbesondere 16 schwach sauer zu fahren. Zu diesem Zweck wird entsprechend dem Pfeil 37 eine Menge von etwa 0,5 mmol/l in den Ionenaustauscher 15 16 gegeben, während weitere 0,5 mmol/l parallel entsprechend dem Pfeil 38 in den Ionenaustauscher 4 gelangen. Das mit dem Pfeil 39 bezeichnete entgaste Regenerat kann verworfen werden.
- 20 Alternativ zu dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Calcium-Abtrennung können von den meisten handelsüblichen, stark sauren Kationenaustauschern, die zur Ca-Abtrennung an sich nicht geeignet sind, Austauscher, wie zum Beispiel Duolite C 264, welche eine relativ 25 hohe  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Mg}^{++}$  Selektivität haben und außerdem Calcium gegenüber Magnesium stark bevorzugen, bei entsprechender Regenerationstechnik ebenfalls zur Calciumabtrennung verwendet werden. Der Austauscher muß dazu zunächst in eine  $\text{Mg}^{++}$ - $\text{Na}^+$ -Mischform gebracht werden. Das 30 Molverhältnis  $\text{Mg}^{++}$  zu  $\text{Na}^+$  muß dabei genau dem Gleichgewichtszustand des Austauschers mit einem Meerwasser entsprechen, in welchem die Calcium-Ionen vollständig durch Magnesium-Ionen ersetzt wurden. Durch diesen Kunstgriff beteiligen sich die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Mg}^{++}$ -Ionen des

Meerwassers nicht mehr am Ionenaustausch, jedoch wird  $\text{Ca}^{++}$  gegen  $\text{Mg}^{++}$  ausgetauscht.

- Die Regeneration des calciumbeladenen Austauschers wird  
5 mit einer sowohl  $\text{Mg}^{++}$  als auch  $\text{Na}^+$ -Ionen enthalten-  
den Lösung durchgeführt. Der Austauscher muß im Gleich-  
gewichtszustand mit dieser Lösung genau wieder sein ur-  
sprüngliches  $\text{Mg}^{++}$ - $\text{Na}^+$  Molverhältnis erreichen. Zum Bei-  
spiel wird bei Verwendung des Austauschers C 264 das  
10 richtige Molverhältnis durch Regeneration bei 40°C  
mit einer Lösung erreicht, welche 21 Molprozent Magnesium-  
chlorid und 79 Molprozent Natriumchlorid enthält  
und deren Chloridkonzentration 3 mol/l beträgt.
- 15 Zur Gewinnung einer solchen Lösung ist vorgesehen, einen  
 $\text{Na}^+$ -beladenen, stark sauren Austauscher zur Magnesium-  
abtrennung einzusetzen. Die Regeneration des Austau-  
schers erfolgt nach dem schon beschriebenen, konzen-  
trationsgesteuerten Fraktionsprozeß mit Verdampfer-  
20 lauge 5-facher Eindickung (bzw. Konzentrat aus einer  
Umkehrosmose). Aus dem Regenerat wird eine Fraktion  
herausgeschnitten, deren  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{Na}^+$ -Konzentration  
genau den Anforderungen entspricht.

11 Patentansprüche

2 Figuren

-16-

Leerseite

-17-

Nummer:

32 43 147  
Int. Cl. 3:  
C 02 F 1/00  
Anmeldetag:  
22. November 1982  
Offenlegungstag:  
24. Mai 1984

1/1

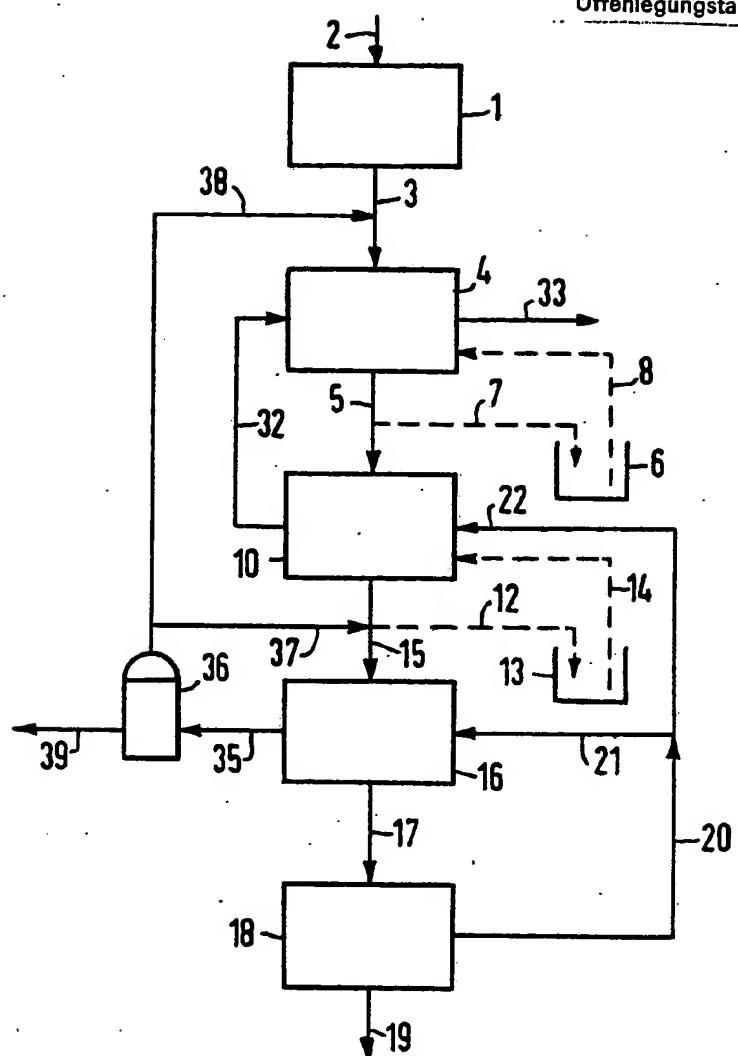


FIG 1

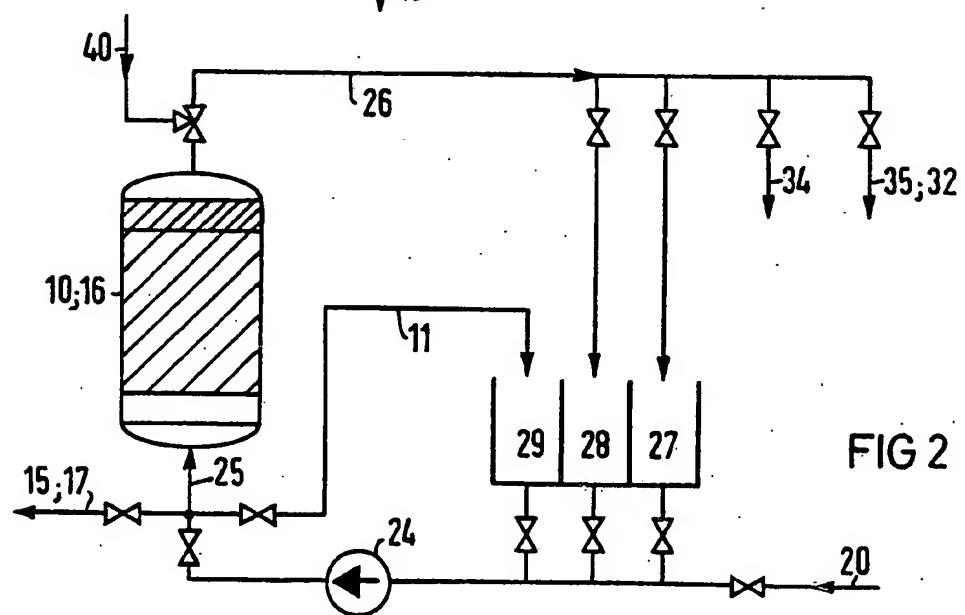


FIG 2